PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 90/13533

C07C 67/29, 69/52, 69/24 C07C 69/30

A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

15. November 1990 (15.11.90)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP90/00630

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. April 1990 (19.04.90)

(30) Prioritätsdaten:

P 39 14 131.4

28. April 1989 (28.04.89) DE

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-

4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstraße 80, D-4250 Bottrop (DE). RATHS, Hans-Christian [DE/DE]; Hügelstraße 82, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). FRIEDRICH, Klaus [DE/DE]; Marconistraße 13, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). HERRMANN, Klaus [DE/DE]; Köpenicher Straße 33, D-4019 Monhaim (DE) heim (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: THE USE OF CALCINED HYDROTALCITES AS CATALYSTS FOR ETHOXYLATING OR PROPOXYLA-TING FATTY ACID ESTERS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON CALCINIERTEN HYDROTALCITEN ALS KATALYSATOREN FÜR DIE ET-HOXYLIERUNG BZW. PROPOXYLIERUNG VON FETTSÄUREESTERN

(57) Abstract

As catalysts for the ethoxylation or propoxylation of fatty acids having 8 to 22 carbon atoms with monoalkanoles with 1 to 22 carbon atoms or polyoles with 2 to 6 hydroxyl groups and 2 to 15 carbon atoms, calcined hydrotalcites provide the desired products with high outputs and a narrow bandwidth of the homolog distribution of the ethoxylation or propoxylation products.

(57) Zusammenfassung

Calcinierte Hydrotalcite ergeben als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisenden Fettsäuren mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisenden Monoalkanolen oder mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und 2 bis 15 Kohlenstoffatomen aufweisenden Polyolen die gewünschten Produkte mit hohen Ausbeuten und mit einer engen Bandbreite der Homologenverteilung der Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsprodukte.

+ Siehe Rückseite

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskor
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
₽B	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BC	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Ruminien
BR	Brasilien	ıπ	Italien	SD	
CA	Kanada	JP	Japan	SE	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea		Schweden
CC	Kongo	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK		TD	Tschad
DE			Sri Lanka	TC	Togo
	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg ·	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MC	Monaco		

- 1 -

Verwendung von calcinierten Hydrotalciten als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von Fettsäureestern.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von calcinierten Hydrotalciten als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von Fettsäureestern, welche aus der von Estern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Monoalkanolen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie von Partialestern und Vollestern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Polyolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.

Hydrotalcit ist ein natürliches Mineral mit der Idealformel

Mg6Al2(OH)16CO3.4H2O

dessen Struktur von derjenigen des Brucits (Mg(OH)₂) abgeleitet ist. Brucit kristallisiert in einer Schichtstruktur mit den Metallionen in Oktaederlücken zwischen zwei Schichten aus dichtgepackten Hydroxylionen, wobei nur jede zweite Schicht der Oktaederlücken besetzt ist. Im Hydrotalcit sind einige Magnesiumionen durch Aluminiumionen ersetzt, wodurch das Schichtpaket eine positive Ladung erhält. Diese wird durch die Anionen ausgeglichen, die sich zusammen mit zeolithischen Kristallwasser in den Zwischenschichten befinden. Der Schichtaufbau wird in dem Röntgenpulverdiagramm deutlich (ASTM-Karte Nr.14-191), das zur Charakterisierung herangezogen werden kann.

PCT/EP90/00630 WO 90/13533

- 2 -

Es sind auch synthetische Hydrotalcite bekannt, die z.B. in den DE-C 1 592 126, DE-A 3 346 943, DE-A 3 306 822 und EP-A

0 207 811 beschrieben sind.

In natürlichen und synthetischen Produkten kann das $\mbox{Mg}^{2+}:\mbox{Al}^{3+}-\mbox{Verhältnis}$ zwischen etwa 1 und 5 variieren. Auch das Verhältnis von OH-:CO32- kann schwanken. Natürliche und synthetische Hydrotalcite können durch die allgemeine Formel

$$Mg_XAl(OH)_Y(CO_3)_Z$$
 . n H₂O (I)

näherungsweise beschrieben werden, wobei die Bedingungen 1 < x < 5, y > z, (y + 2z) = 2x + 3 und 0 < n < 10 gelten. Unterschiede in der Zusammensetzung der Hydrotalcite, insbesondere bezüglich des Wassergehaltes, führen zu Linienverschiebungen im Röntgenbeugungsdiagramm.

Natürliche oder synthetische Hydrotalcite geben beim Erhitzen bzw. Calcinieren kontinuierlich Wasser ab. Die Entwässerung ist bei 200°C vollständig, wobei durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden konnte, daß die Struktur des Hydrotalcits noch erhalten geblieben ist. Die weitere Temperaturerhöhung führt unter Abspaltung von Hydroxylgruppen (als Wasser) und von Kohlendioxid zum Abbau der Struktur. Natürliche und nach verschiedenen Verfahren, z.B. gemäß den obigen Veröffentlichungen, hergestellte synthetische Hydrotalcite zeigen bei der Calcinierung ein generell ähnliches Verhalten.

Calcinierte Hydrotalcite sind bereits für verschiedene Zwecke eingesetzt worden, z.B. als Absorptionsmittel sowie bei Umsetzungen von Alkylenoxiden mit Alkylacetaten zur Herstellung von Mono-, Di- und Triethylenglykolethylether-acetaten, vgl. JP-A 56/36 431, referiert in C.A.95(11)97 099m (1981).

Für Polyalkoxylate ist eine enge Bandbreite des Polyalkoxylierungsgrades von besonderer Bedeutung, vgl. JAOCS, Vol. 63, 691 - 695 (1986), und HAPPI, 52 - 54 (1986).

Es wurde nun gefunden, daß man unter erfindungsgemäßer Verwendung calcinierter Hydrotalcite als Katalysatoren Fettsäureester der eingangs genannten Art bei kurzen Reaktionszeiten mit hohen Ausbeuten polyalkoxylieren kann und die Reaktionsprodukte mit einer engeren Bandbreite bzw. Homologenverteilung als bei der Verwendung des üblicherweise als Katalysator eingesetzten Natriummethylats erhalten werden können.

Für die Zwecke der Erfindung eignen sich sämtliche der durch Calcinierung aus den eingangs genannten natürlichen und/oder synthetischen Hydrotalciten erhältlichen Katalysatoren; bevorzugt sind Hydrotalcite, die vor der Calcinierung die allgemeine Formel I

$$Mg_XAl(OH)_V(CO_3)_z$$
 . n H₂O (I)

mit den oben angegebenen Bedingungen für x, y, z und n aufweisen; besonders bevorzugt sind Werte für x von 1,8 bis 3.

Die erfindungsgemäß eingesetzten calcinierten Hydrotalcite weisen den Vorteil auf, daß sie in das Reaktionsgemisch der Alkoxylierung leicht eingearbeitet werden und wegen ihrer Unlöslichkeit in dem Reaktionsgemisch durch einfache Maßnahmen wieder abgetrennt werden können. Sie können jedoch auch in den Reaktionsgemisch verbleiben, wenn ihre Anwesenheit bei der Weiterverwendung der Reaktionsprodukte nicht stört.

Beispiele für erfindungsgemäß unter Verwendung von calcinierten Hydrotalciten alkoxylierbare Fettsäureester der eingangs genannten Art sind im folgenden aufgeführt, wobei

- 4 -

zunächst die Fettsäurekomponente der Fettsäureester und anschließend die Alkoholkomponente derselben getrennt aufgezählt werden.

Fettsäuren:

Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen natürlicher oder synthetischer Herkunft, insbesondere geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und/oder pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, z.B. aus Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Soyaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz; spezielle Beispiele sind Capryl-, Caprin-, Laurin-, Laurolein-, Myristin-, Myristolein-, Palmitin-, Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Arachin-, Gadolein-, Behen-, Brassidin- und Erucasäure; weiterhin methylverzweigte, gesättigte und ungesättigte Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, die bei der Dimerisierung von den entsprechenden ungesättigten Fettsäuren als Nebenprodukte entstehen.

Hydroxyfettsäuren:

Natürliche oder synthetische Hydroxyfettsäuren, insbesondere mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, z.B. Ricinolsäure oder 12-Hydroxystearinsäure.

Alkanole:

Gesättigte oder ungesättigte Monoalkanole, insbesondere Hydrierungsprodukte der oben genannten geradkettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren bzw. Derivate derselben wie Methylester oder Glyceride; aliphatische oder cyclische Alkanole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol und

Cyclohexanol; einschließlich der von den vorgenannten Monoalkanolen abgeleiteten Guerbet-Alkohole.

Polyole:

Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,2-Butylenglykol, Neopentylglykol, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, Trimethylolpropan, Di-trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di-Pentaerythrit, und Zuckeralkohole, insbesondere Sorbitan.

Wie bereits eingangs ausgeführt wurde, können im Falle von Estern der oben genannten Fettsäuren mit den vorgenannten Polyolen diese auch als Partialester bzw. Partialesterenthaltende technische Estergemische, insbesondere in Form von Glyceriden, vorliegen.

Die Struktur der erfindungsgemäß erhaltenen ethoxylierten bzw. propoxylierten Fettsäureester ist nicht immer eindeutig feststellbar. Monoalkanolester und Polyolvollester von Fettsäuren reagieren - mit hoher Wahrscheinlichkeit unter Einschub von Ethylenoxy- und/oder Propylenoxy-Einheiten in die Esterbindung - zu praktisch hydroxylgruppenfreien Endprodukten. Die Struktur der hydroxylgruppenhaltigen Produkte, die bei der Reaktion von Polyolpartialestern von Fettsäuren oder Monoalkanolestern von Hydroxyfettsäuren mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid entstehen, ist nicht bekannt; hier sind auch Reaktionen an den freien OH-Gruppen denkbar, und zwar insbesondere bei freien, primären OH-Gruppen.

Die erfindungsgemäß unter Verwendung von calcinierten Hydrotalciten herzustellenden Derivate sind handelsübliche Produkte, so daß sich einen nähere Erläuterung erübrigt. Typische Vertreter dieser Derivate sind beispielsweise Anlagerungsprodukte von 41 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl, Anlagerungsprodukte von 25 mol Ethylenoxid an 1 mol gehärtetes Ricinusöl, Anlagerungsprodukte von 7 Gew.-Teilen

Ethylenoxid an 10 Gew.-Teile eines Palmitinsäure-/Stearinsäuremono-/diglyceridgemisches mit einem Anteil von 40 bis 45 Gew.-% Monoglycerid und Anlagerungsprodukte von 20 mol Ethylenoxid an 1 mol Sorbitanmonostearat.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungform der Erfindung setzt man die calcinierten Hydrotalcite in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt der Ethoxylierung bzw. Propoxylierung, den Reaktionsgemischen zu.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden calcinierten Hydrotalcite können aus den natürlichen oder synthetischen Hydrotalciten durch mehrstündiges Erhitzen auf Temperaturen von über 100°C erhalten werden; besonders bevorzugt sind Calcinierungstemperaturen von 400 bis 600°C.

Die Erfindung wird im folgenden anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele und eines Vergleichsbeispiels näher erläutert.

Beispiel 1.

Ricinusöl + 1,4 mol Ethylenoxid.

Ein handelüblicher synthetischer Hydrotalcit wurde 4 h bei 500°C calciniert.

Zur Umsetzung eines handelsüblichen Ricinusöls mit Ethylenoxid (Molverhältnis 1: 1,4) wurde das Ricinusöl in einem
Druckreaktor vorgelegt und mit 0,5 Gew.-%, bezogen auf
erwartetes Endprodukt, des zuvor erhaltenen calcinierten
Hydrotalcits versetzt. Der Reaktor wurde mit Stickstoff
gespült und 30 min lang bei einer Temperatur von 100°C
evakuiert. Anschließend wurde die Temperatur auf 165 - 175°C
gesteigert und die gewünschte Menge Ethylenoxid bei einem
Druck von 3 bis 5 bar aufgedrückt. Nach Beendigung der
Reaktion ließ man 30 min. nachreagieren (Gesamtzeit der
Reaktion: 3 h). Nach dem Abfiltrieren von suspendiertem
Katalysator erhielt man das gewünschte Reaktionsgemisch mit
einer Verseifungszahl von 155 (theor.: 138).

Beispiel 2.

Methyllaurat + 2 mol Ethylenoxid.

Unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen erhielt man aus einem handelsüblichen Laurinsäuremethylester und 2 mol Ethylenoxid bei einer Reaktionszeit von 0,75 h das gewünschte Produkt mit einer Verseifungungszahl von 185 (theor.: 185,7).

- 8 -

7

ţ

Beispiel 3.

Rüböl + 3 mol Ethylenoxid.

Unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen erhielt man aus einem handelsüblichen Rüböl das oben genannte Ethoxylierungsprodukt mit einer Verseifungszahl von 150 (theor.: 130). Die Gesamtreaktionszeit betrug 2,5 h.

Vergleichsbeispiel.

Das Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei anstelle des dort eingesetzten calcinierten Hydrotalcits Natriummethylat als Katalysator verwendet wurde. Die Zusammensetzung des erhaltenen Ethoxylierungsproduktes wurde gaschromatographisch (in Flächenprozent) ermittelt, und mit derjenigen des Produktes des Beispiels 2 verglichen; die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Bezeichnung "EO-Grad" bedeutet die Anzahl der an Methyllaurat angelagerten Ethylenoxidmoleküle, wobei ein Ethoxylierungsgrad von 0 nicht umgesetztes Ausgangsprodukt bedeutet.

Die Tabelle zeigt, daß in dem Produkt des Vergleichsbeispiels die Menge des nicht umgesetzten Ausgangsproduktes um
den Faktor 2 höher und die Menge des gewünschten Endproduktes mehr als 3 mal niedriger als in dem Produkt des
Beispiels 2 ist.

- 9 -

Tabelle

Homologenverteilung bei der Ethoxylierung von Methyllaurat

EO-Grad	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel
	(Flächer	prozent)
0	31,3	
1	12,1	60,0
2	14,1	11,2 4,2
3	12,2	3,3
4	9,6	3,0
. 5	5,8	4,2
6	4,3	2,8
7	3,2	2,6
8	2,4	2,3
9	1,8	2,0
10	1,4	1,7
11	0,9	1,2
12	0,6	0,9

5

Patentansprüche

- 1. Verwendung von calcinierten Hydrotalciten als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von
 Fettsäureestern, welche aus der von Estern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22
 Kohlenstoffatomen mit Monoalkanolen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie von Partialestern und Vollestern von
 gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis
 22 Kohlenstoffatomen mit Polyolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen gebildeten Gruppe
 ausgewählt sind.
- 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man gesättigte oder ungesättigte Fettsäure- C_1 - C_4 -alkylester ethoxyliert bzw. propoxyliert.
- 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Glyceride von gegebenenfalls monohydroxysubstituierten, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren ethoxyliert bzw. propoxyliert.
- 4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrotalcite vor dem Calcinieren eine Zusammensetzung der Formel I

$$Mg_XAl(OH)_V(CO_3)_Z$$
 . $n H_2O$ (I)

aufweis n, in der die Bedingungen 1 < x < 5, y > z, (y + 2z) = 2x + 3 und 0 < n < 10 gelten.

5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß für die Hydrotalcite der allgemeinen Formel I

$$Mg_XAl(OH)_V(CO_3)_z$$
 . n H₂O

x eine Zahl von 1,8 bis 3 ist und y, z sowie n wie oben definiert sind.

- 6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrotalcite bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C calciniert wurden.
- 7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet daß man die calcinierten Hydrotalcite in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt der Ethoxylierung bzw. Propoxylierung, einsetzt.

INTERNATI NAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/00630

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) 6																							
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC IPC ⁵ : C 07 C 67/29, C 07 C 69/52, C 07 C 69/24, ©07 C 69/30																							
IPC ⁵ :	С	: 0	7 (C 6	57/	29,	, с	0	7 (3	69	/52	? ,	C	07	C	69	9/24	ı,	℃ 07		: 	69/30 ———-
II. FIELD	S SEARCI	HED																					
							MI	nimur	n Do	cun	nent	atlon	Searc	hec	· 7							_	
Classification	on System										C	lassif	catio	n S	ymbol	8							
IPC ⁵			С			69																	
				to	Docu the E	menta Extent	that	Searc such I	hed Docu	othe	nts a	re in	lude	n D	ocum the Fl	entati lelds	on Sear	rched ⁰				_	
						_																	
III. DOCU	MENTS C	CON	SIDE	REC	TO	BE	RELE	VAN	T P	_										1		_	1-1 No. 11
Category *	Citat	tion	of Do	cume	nt, 11	with	indic	ation,	whe	re a	ppro	priate	, of t	he I	elevar	nt pa	Beag	es 12		Relevi	int to	Ç	laim No. 13
P		2 se	Nove e	ver cla	nbe	r 1 is 1	L98 L-6	9 :		-										1,4			
Y	Chemical Abstracts, vol. 95, No. 11, 14 September 1981, (Columbus, Ohio, US), see page 590, abstract 97099m, & JP, A, 8136431 (MITSUI TOATSU CHEMICAL INC.) 9 April 1981 cited in the application							1,6	,7														
Y		IN 13	DU: J:	STI une pag	RIE e 1 je	S) 97!	5 1i	.ne:								liı	ne	10	_	1-3	1		
								<u>.</u>	_		•	-Tu	ista			nt nu	blist	hed aft	er 1	he Inter	natio	nai	filing date
*Tile later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but considered to be of particular relevance. "E" earlier document but published on or after the international filing date. "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified). "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means. "P" document published after the international filing date but later than the priority date and not in conflict with the application but or priority date and not in conflict with the application but or or priority date and not in conflict with the application but or or there will nevertion. "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document secondaried to involve an inventive step when the document secondaried to involve an inventive step when the combined with one or more other such document, and not in conflict with the application but or letted to understand the principle or theory underlying the invention. "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step. "Y" document published after the international filling date are priority date and not in conflict with the application be cleated to understand the priority date and not in conflict with the application be cleated to understand the priority date and not in conflict with the application be cleated to understand the priority date and not in conflict with the application be cleated to understand the priority date and not in conflict with the application be cleated to understand the priority date and not in conflict with the application be cleated to understand the priority date and not in conflict with the application be cleated to understand the priority date and not in cleated to understand the priority date and not in conflict																							
	IFICATIO		-					aar-L	_			D=1-	01 84	e (1)	an of t	hie !	nterr	ationa	ı sı	arch Re	port	_	
	Actual Co							45160												.90)			
											ᅷ			_	Autho							_	
	al Searchin				\ - -	: 4 ~	_								•								
Euror	ean F	at.	.en	ت (JII	. TC	=				- [

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9000630 SA 36057

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 29/06/90

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
EP-A- 0339426	02-11-89	DE-A- 3843713 AU-A- 3334989	02-11-89 26-10-89		
FR-A- 2251542	13-06-75	JP-A,B,C51054513 JP-A- 50077311 JP-A- 50077312 CH-A- 616399 DE-A,B,C 2454616 GB-A- 1480945 NL-A- 7415070 SE-B- 419642 SE-A- 7414313 US-A- 4115415 AU-A- 7549174 BE-A- 822353 US-A- 4022808	13-05-76 24-06-75 24-06-75 31-03-80 31-07-75 27-07-77 21-05-75 17-08-81 20-05-75 19-09-78 20-05-76 14-03-75 10-05-77		

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

FORM POCTS

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9000630 SA 36057

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 29/06/90

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

AU-A- 3334989 26-10-89 FR-A- 2251542 13-06-75 JP-A,B,C51054513 13-05-76 JP-A- 50077311 24-06-75 JP-A- 50077312 24-06-75 CH-A- 616399 31-03-80 DE-A,B,C 2454616 31-07-75 GB-A- 1480945 27-07-77 NL-A- 7415070 21-05-75 SE-B- 419642 17-08-81 SE-A- 7414313 20-05-75 US-A- 4115415 19-09-78 AU-A- 7549174 20-05-76	Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP-A- 50077311 24-06-75 JP-A- 50077312 24-06-75 CH-A- 616399 31-03-80 DE-A,B,C 2454616 31-07-75 GB-A- 1480945 27-07-77 NL-A- 7415070 21-05-75 SE-B- 419642 17-08-81 SE-A- 7414313 20-05-75 US-A- 4115415 19-09-78 AU-A- 7549174 20-05-76	EP-A- 0339426	02-11-89		
BE-A- 822353 14-03-75 US-A- 4022808 10-05-77	FR-A- 2251542	13-06-75	JP-A- 50077311 JP-A- 50077312 CH-A- 616399 DE-A,B,C 2454616 GB-A- 1480945 NL-A- 7415070 SE-B- 419642 SE-A- 7414313 US-A- 4115415 AU-A- 7549174 BE-A- 822353	24-06-75 24-06-75 31-03-80 31-07-75 27-07-77 21-05-75 17-08-81 20-05-75 19-09-78 20-05-76 14-03-75
			·	

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/00630

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS	(hei mehraran Ktaralfikaringanyanhalan alad alla					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach		inzugeben/-				
Int.CI ⁵ C 07 C 67/29, C 07 C 69	9/52, C 07 C 69/24, C 07	C 69/30				
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE						
	rter Mingestprüfstoff ⁷					
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole					
Int.Cl. ⁵ C 07 C 69/00, C 07	C 67/00					
	toff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese hierten Sachgebiete fallen ^B					
III, EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN9						
Art* Kennzeichnung der Veröffentlichung 11, soweit erford	derlich unter Angabe der maßgeblichen Teile 12	Betr. Anspruch Nr. 13				
P EP, A, 0339426 (HENKEL) 2. November 1989 siehe Ansprüche 1-6	•	1,4-7				
14. September 1981, (siehe Seite 590. Zusa	Chemical Abstracts, Band 95, Nr. 11, 14. September 1981, (Columbus, Ohio, US), siehe Seite 590, Zusammenfassung 97099m, & JP, A, 8136431 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 9. April 1981 in der Anmeldung erwähnt					
FR, A, 2251542 (NISSO PET 13. Juni 1975 siehe Seite 1, Zeilen 10 - Seite 4, Zeile 2	1-8; Seite 3, Zeile	1-3				
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 10: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Techn	ik "T" Spätere Veröffentlichung, die nach de	m invernationales As				
definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen i E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem intern tionalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	st meldedatum oder dem Prioritätsdatum	veräffentlicht warden diert, sondern nur zum Indeliegenden Prinzips				
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruc zweifelhaft erschelnen zu lassen, oder durch die das Verö fentlichungsdatum einer enderen im Recherchenbericht g namten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus eine anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführ	"X" Veröffentlichung von besonderer Bede te Erfindung kann nicht als neu oder al keit beruhend betrachtet werden th "Y" Veröffentlichung von besonderer Bede	utung; die beanspruch- uf erfinderischer Tätig- utung; die beanspruch-				
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarun eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahme bezieht	ruhend betrachtet werden, wenn die einer oder mehreren anderen Veröffen gorie in Verbindung gebracht wird und	Veröffentlichung mit tlichungen dieser Kate-				
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelded turn, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffen licht worden ist	a- einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselbe	n Patentfamilie ist				
V. BESCHEINIGUNG						
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 18. Juni 1990	Absendedatum des internationalen Recher 0 9, 07, 90	chenberichts				
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediens	teten				
Europäisches Patentamt	M. Pez	M. PEIS				